

**СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.
ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АММИАКА ПОД
ДАВЛЕНИЕМ**

Н. П. КУРИН, М. С. ЗАХАРОВ

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

Давно было замечено [1], что важное место в катализе занимают вещества, имеющие незаполненные внутренние электронные оболочки. Посмотрим, наблюдается ли эта закономерность для случая окисления аммиака при повышенном давлении.

Наибольшие степени окисления NH_3 до NO наблюдались нами на окислах марганца, кобальта, ванадия, железа, никеля, меди, кадмия и хрома (рис. 1, 2, 3). Все эти элементы, оказывается, являются переходными, т. е. их атомы имеют незаполненные внутренние оболочки.

Отступает от этой закономерности окисел MoO_3 , металл которого тоже является переходным элементом. Однако этот окисел является неактивным для реакции окисления аммиака. Как увидим ниже, это отклонение, по-видимому, можно объяснить наличием у этого окисла широкой запретной зоны [7].

На рис. 3 представлена зависимость максимальной степени окисления аммиака до NO при оптимальных условиях от порядкового номера металла окисла в таблице Щукарева [2]. Из этого рисунка видно, что лучшими катализаторами являются окислы металлов, преимущественно расположенных в четвертом и пятом рядах этой таблицы (V_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , Ni_2O_3 и др.). Элементы этих окислов являются переходными элементами с 4- s электронами с незаполненными 3 d -оболочками. По-видимому у окислов элементов с таким электронным строением легче образуются промежуточные соединения путем образования химических связей неспаренных электронов в 3 d -оболочке элемента окислов с атомами молекулы аммиака.

Необходимо отметить, что преобладающее большинство активных окислов для окисления аммиака (V_2O_5 , CuO , NiO , Ni_2O_3 , MnO_2 , PbO , Cr_2O_3) имеют дырочную проводимость. Окислы же, обладающие электронной проводимостью, являются или мало активными, как TiO_2 , или совсем неактивными, как Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , WO_3 , MoO_3 и Al_2O_3 . Отступает от этой закономерности CdO . Последний является электронным полупроводником, однако в присутствии его происходит окисление аммиака до NO .

К выводу о том, что для реакции окисления NH_3 преимущественно обладают дырочные полупроводники, пришли также в 1954 г. Джонстон, Хувурас и Щувальтер [3], исследовавшие процесс окисления NH_3 под атмосферным давлением при низких температурах.

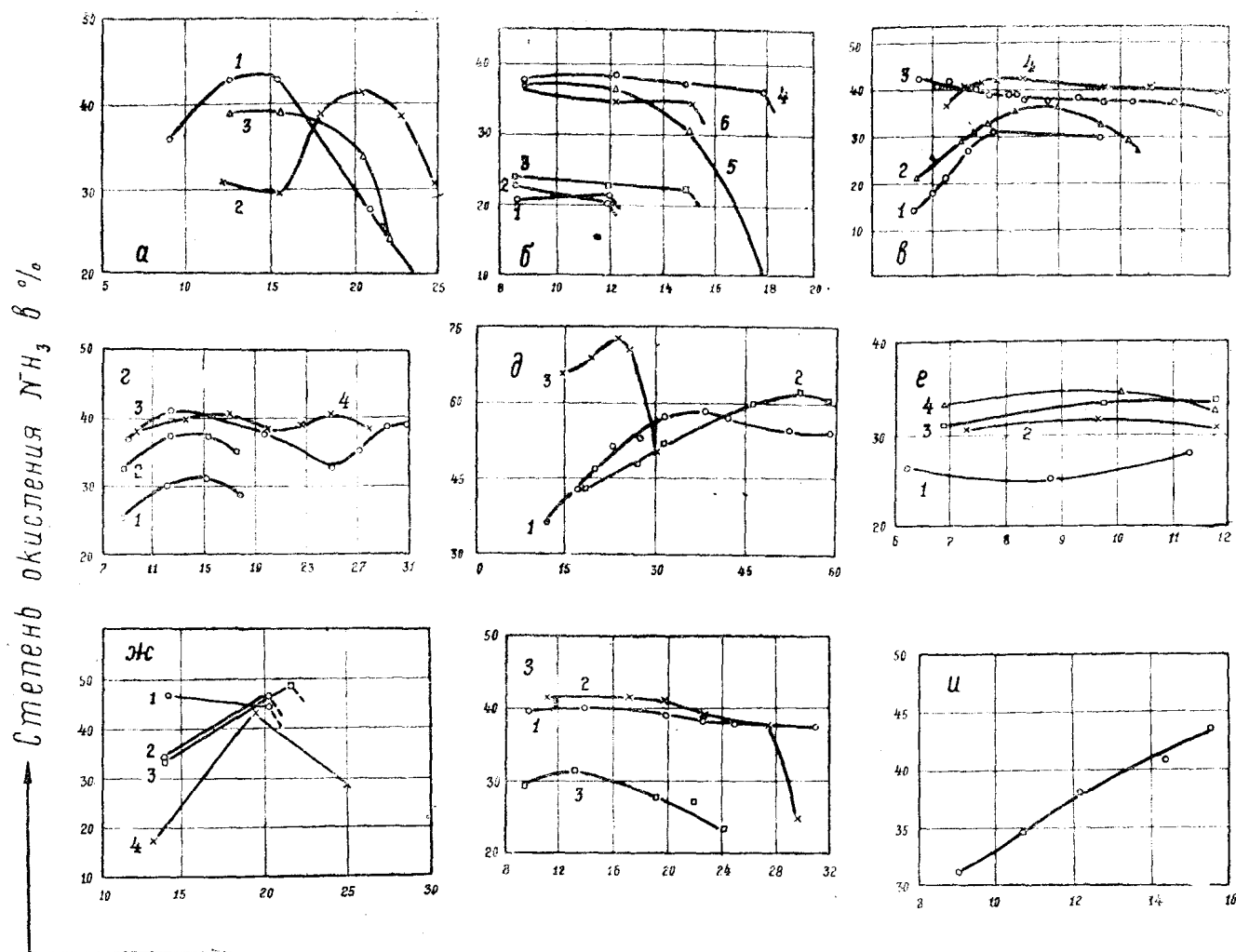


Рис. 1. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от объемной скорости при 8 кг/см^2

в присутствии:

а— NiO (1—720; 2—780; 3—800°C); б— NiO (1—600, 2—620, 3—640, 4—660, 5—680, 6—700°C);
 в— Cr_2O_3 (1—600, 2—640, 3—700, 4—780°C); г— CuO (1—640, 2—660, 3—700, 4—720°C);
 д— MnO_2 (1—700, 2—760, 3—800°C); е— Ni_2O_3 (1—660, 2—760, 3—780, 4—800°C); ж— CdO
 (1—740, 2—760, 3—780, 4—800°C); з— CuO (1—740, 2—760, 3—780°C); и— V_2O_3 —800°C.

Факт лучшего окисления аммиака до NO в присутствии полупроводников, обладающих дырочной проводимостью, осуществляющейся ионами с избытком положительного электричества, можно объяснить таким образом.

Известно, что для окисления NH_3 до NO необходимо, чтобы поверхность катализатора хорошо сорбировала кислород из газовой фазы.

Вообще при приближении молекул или атомов газа к поверхности контакта может наблюдаться следующее. Электроны поверхности будут переходить на атомы газа или наоборот. При приближении атомов кислорода, у которых в последней электронной оболочке не хватает лишь два электрона, электроны будут переходить с поверхности контакта на атомы кислорода и заряжать их отрицательно. А так как дырочные полупроводники несут избыточный положительный заряд, то ионы кислорода будут энергично притягиваться (сорбироваться) к поверхности контакта с образованием промежуточного комплекса катализатор - кислород, к которому адсорбируется молекула аммиака своими водородными ионами.

В случае же окислов с электронной проводимостью, осуществляемой ионами с избытком отрицательного электричества, образование промежуточного комплекса катализатор - кислород затруднено тем, что ионы кислорода и поверхность катализатора несут одноименные валентности (отрицательные).

Отсюда естественно вытекает вывод, что для получения наиболее активных сложных катализаторов для окисления аммиака промотирующие добавки должны подбираться такими, чтобы катализатор при добавлении последних приобретал дырочную проводимость, ибо посторонние примеси не только резко меняют величину электропроводности, но могут менять и механизм электропроводности полупроводника—катализатора.

Еще в 1928 году Рогинский с сотрудниками, изучая процесс каталитического разложения нестойких твердых кислородных соединений, обнаружили, что катализирующие вещества являются окрашенными в видимой части спектра. Эта же закономерность была также замечена и в лаборатории Рогинского по глубокому окислению органических соединений [4].

Поэтому и у нас возникла мысль о возможности существования такой же зависимости и для случая окисления аммиака при повышенном давлении.

Действительно хорошими катализаторами для этого процесса оказались интенсивно окрашенные окислы: MnO_2 (черный цвет), Bi_2O_3 (коричневый цвет), V_2O_3 (черный цвет), Ni_2O_3 (темно-серый), NiO (светло-зеленый), Cr_2O_3 (темно-зеленый), CdO (желтый), CuO (черный), PbO_2 (коричневый), PbO (желтый). Далее шла белая двуокись титана и белая окись цинка; совсем не катализировали реакцию белые окись алюминия, окись и двуокись олова, трехокись, четырех окись и пятиокись сурьмы, с желтым оттенком молибденовый ангидрид и лимонного цвета вольфрамовый ангидрид.

При сравнении же цвета окисла со степенью окисления в присутствии его (табл. 1) видно, что прямой зависимости между интенсивностью тона цветов и степенью окисления нет. Так, например, черного цвета CuO или темно-коричневого PbO_2 стоят ниже серого NiO . Только белые TiO_2 и ZnO стоят ниже окрашенных окислов. Окисление NH_3 до NO в присутствии этих двух окислов, по видимому, можно объяснить наличием у них интенсивных полос поглощения в близкой ультрафиолетовой области.

Окрашенные тела, как обнаружили Рогинский, Сапожников и Кучеренко [5] в 1929 году, обладают заметной электропроводностью даже при комнатной температуре. Последняя, как мы знаем, осуществляется электронами или дырками, или теми и другими (смешанная проводимость).

Далее, почти все исследованные нами окрашенные окислы (исключение CdO) являются дырочными полупроводниками, а неокрашенные

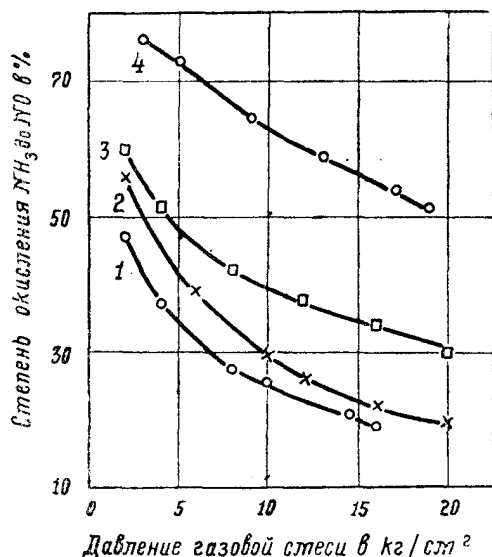


Рис. 2. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от давления в присутствии:

- 1— Ni_2O_3 ($\text{C}_{\text{NH}_3} = 6.0-6.2\%$ об.; 700°C ; $V = 8080$);
- 2— NiO ($\text{C}_{\text{NH}_3} = 9.4-9.5\%$ об.; 720°C ; $V = 15100$);
- 3— Cr_2O_3 ($\text{C}_{\text{NH}_3} = 10.6-10.8\%$ об.; 700°C ; $V = 35300$);
- 4— MnO_2 ($\text{C}_{\text{NH}_3} = 10.2-10.5\%$ об.; 760°C ; $V = 47700$).

$\text{MoO}_3-0,5$; $\text{ZnO}-2,6$; $\text{TiO}_2-3,05$ eV), то окрашенными являются как раз те окислы, у которых последняя меньше 2,4 eV. Цвет и тон цвета окислов будут зависеть от величины энергии, поглощенной электронами при переходе его из нормальной зоны в зону проводимости.

Как уже указывалось выше, каталитическая активность катализаторов связана с электропроводностью последних. Поэтому представляет интерес проследить, как выполняется это условие в нашем случае. Для этой цели мы воспользовались величинами электропроводности исследованных нами окислов металлов, приведенных в литературе [7]. Правда при рассмотрении литературных данных по этому вопросу видно, что для одного и того же окисла различными авторами получены различные величины электропроводности при одной и той же температуре. Это обусловлено различием способов получения окислов, ведущим в каждом отдельном случае к образованию окисла с различным количеством примеси. Под примесью принято считать всякое отклонение от стехиометрического соотношения в веществе. Поэтому мы проследим лишь качественную взаимосвязь электропроводности с каталитической активностью.

Величины электропроводности для NiO , CuO , CdO в интервале температур $600-800^\circ\text{C}$ получены нами экстраполяцией.

Из сопоставления степени окисления (α) и электропроводности (σ) видно, что в случае NiO и CuO с увеличением температуры до 700°C

обладают электронной проводимостью. В присутствии последних почти (ZnO , TiO_2) или совсем не происходит окисление NH_3 до NO . Это обстоятельство приводит к выводу, что для окисления аммиака контакт должен обладать дырками или электронами, легко переводимыми в свободное состояние с образованием дырок. Последнее осуществляется тем легче, чем меньше расстояние между верхним краем нормальной зоны и нижним краем зоны проводимости. При величине этого расстояния, не превышающей 2,4 eV, перевод электронов в свободное состояние может осуществляться и при комнатной температуре под действием квантов света. Согласно электронной теории строения твердого тела наличие электронных переходов и обеспечивает окраску тела в видимой части спектра [6].

Если мы посмотрим на величины запрещенной зоны у различных окислов (она у CuO 0,64; $\text{V}_2\text{O}_5-0,45$; $\text{CdO}-0,4$; $\text{NiO}-0,55$; $\text{MnO}_2-1,25$; $\text{CoO}-0,68$; $\text{Cd}_2\text{O}-1,5$; $\text{WO}_3-0,45$;

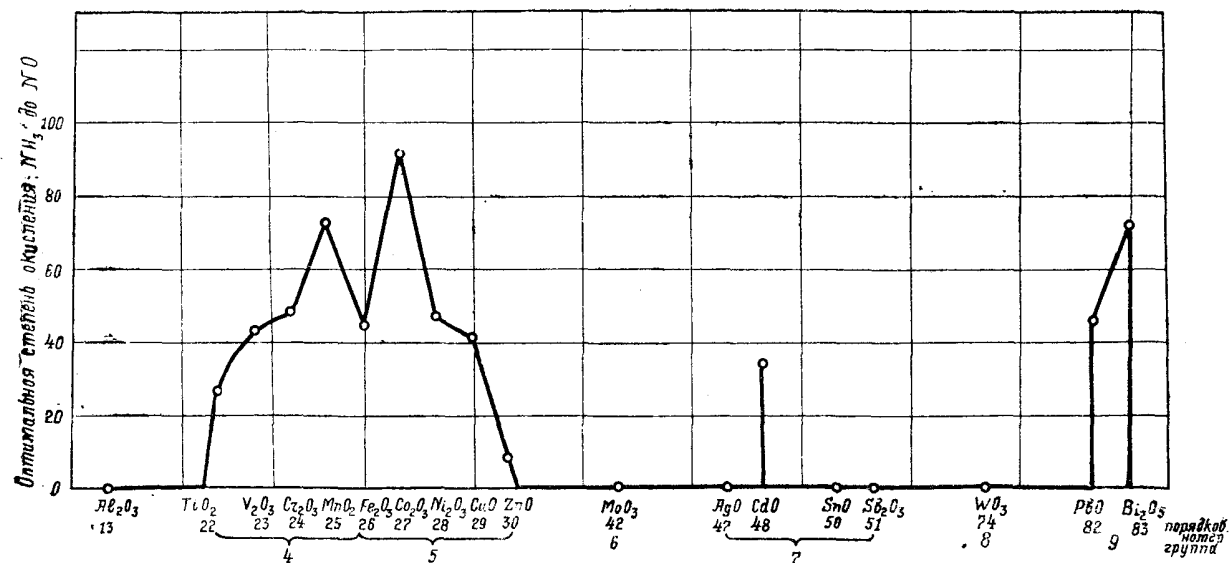


Рис. 3. Зависимость степени окисления NH_3 до NO от порядкового номера и ряда элементов окислов.

Таблица 1

О к с е л	Степень окисления в % при оптимальных условиях	Ц в е т
Co_3O_4	92	черный
MnO_2	73,8	черный
Bi_2O_3	92,5	коричневый
Ni_2O_3	46,6	темно-серый
PbO	46,7	желтый
Fe_2O_3	45	коричневый
CdO	44,7	желтый
V_2O_3	43,5	черный
NiO	43,1	серый
Cr_2O_3	48,5	зеленый
CuO	41,6	черный
PbO_2	35	темно-коричневый
TiO_2	27	белый
ZnO	9	белый

наблюдается возрастание и α и σ . При повышении же температуры выше 700°C кривые $\lg \sigma = f(t)$ и $\alpha = f(t)$ расходятся: первая по-прежнему поднимается, а вторая падает. Это расхождение обусловливается тем, что при температуре выше 700°C (специфична только для этих катализаторов) в присутствии CuO и NiO процесс окисления аммиака сдвигается в сторону образования элементарного азота по причинам, которые будут приведены в следующем сообщении.

Несколько иное мы видим в случае CdO . Здесь наблюдается ниспадающий характер кривой $\alpha = f(t)$, в то время, как кривая $\lg \sigma = f(t)$ во всем интервале температур $720\text{--}800^\circ\text{C}$ поднимается.

Это обусловлено тем, что CdO является электронным проводником, а увеличение электронной проводимости, которое происходит с повышением температуры, будет подавлять реакцию окисления NH_3 до NO . Это обстоятельство и ряд приведенных выше дают возможность предполагать, что в каталитическом процессе активное участие принимают дырки кристаллической решетки полупроводника.

Но величина электропроводности является совершенно недостаточным условием для характеристики каталитической активности вещества в отношении реакции окисления NH_3 до NO . Так, например, CuO , CdO при одной и той же температуре обладают гораздо большей электропроводностью нежели NiO , однако в присутствии всех их степень окисления NH_3 до NO при оптимальных условиях почти одинакова и соответственно равна 41,6; 44,7; 43,1%.

Выполненное нами исследование каталитических свойств окислов металлов для реакции окисления NH_3 до NO показало, что последние по их активности можно расположить в таком порядке: MnO_2 .

($\alpha=73,8\%$), Bi_2O_3 ($92,5\%$), Cr_2O_3 ($48,5\%$), Ni_2O_3 ($46,6\%$), PbO , PbO_2 ($46,7\%$), CdO ($44,7\%$), V_2O_5 ($43,5\%$), NiO ($43,1\%$), CuO ($41,6\%$), TiO_2 ($27,0\%$), ZnO ($9,2\%$). В присутствии Al_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , SnO , SnO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 и Sb_2O_5 окисление NH_3 до NO совершенно не наблюдалось. Отсюда видно, что на каталитическую активность твердых тел превалирующее значение оказывают химические свойства их, а не способ приготовления. Так, например, вещества состава Cr_2O_3 , CdO , CuO , PbO , с одной стороны, и Al_2O_3 , ZnO и SnO , с другой, будучи приготовленными при одинаковых условиях, резко отличаются, как мы видели выше, по своим каталитическим свойствам. Другим примером, подтверждающим этот вывод, являются каталитические свойства закиси и окиси никеля (NiO и Ni_2O_3). Первая прокаливалась до температуры 1000°C , а вторая до 250°C . Однако только в первый момент в присутствии окиси никеля степень окисления NH_3 до NO (49%) превышала последнюю в присутствии закиси никеля (43%). Но после того, как окись никеля в результате термического разложения при контактировании в контактном аппарате разложилась до окиси никеля, степень окисления NH_3 в присутствии обоих катализаторов стала почти одинаковой и достигла $33-35\%$.

Сопоставление каталитической активности окислов с величиной поверхности их показывает, что решающее значение на каталитическую активность веществ оказывает химический состав их, а не величина поверхности. Так, например, удельная поверхность веществ (табл. 2) состава SnO_2 , WO_3 больше таковой у катализаторов состава MnO_2 , Cr_2O_3 , однако в присутствии первых окисление до NO совсем не происходило, а в присутствии вторых достигало соответственно $78,8$ и $42,3\%$. Поэтому при дальнейших изысканиях неплатиновых катализаторов необходимо в первую очередь обращать внимание на химический состав их, а затем на величину поверхности.

Таблица 2

Величина удельных поверхностей окислов

Катализатор	Удельная поверхность в $\text{м}^2/\text{г}$
Cr_2O_3	13
MnO_2	12,4
PbO_2	14,8
NiO	13,0
Sb_2O_4	13,0
TiO_2	13,7
Al_2O_3	14,8
Ni_2O_3	12,7
SnO_2	14,8
WO_3	14,8

По экспериментальным данным нами были найдены уравнения, устанавливающие зависимость степени окисления (α) NH_3 до NO от температуры ($T^\circ\text{K}$), объемной скорости (V) газовой смеси, концентрации NH_3 (C_{NH_3}) в газе и от давления (P).

2. На каталитическую активность окислов при окислении NH_3 под давлением превалирующее влияние оказывает химический состав их, а не способ приготовления.

3. Для реакции окисления NH_3 до NO под давлением имеют преимущества окислы, элементы которых обладают дырочной проводимостью.

4. Наибольшей активностью в отношении реакции окисления NH_3 до NO обладают окислы, в состав которых входят переходные элементы с 4- s электронами с незаполненными 3- d оболочками (элементы 4-го и 5-го рядов табл. Д. И. Менделеева по Щукареву).

5. Даются эмпирические уравнения, устанавливающие зависимость степени окисления NH_3 до NO от давления, объемной скорости, температуры и концентрации NH_3 .

6. Приведенные данные дают некоторую ориентировку при разработке более активных смешанных неплатиновых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Писаржевский Л. В. ЖРФХО, **61**, 9, 1929.
 2. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, УИИ, 1955.
 3. Johustone, Houvouras, Schowalter, Ind. Eng. Chem., **46**, 702, 1954.
 4. Елович С. Ю., Жаброва Г. М., Марголис Л. Я. и Рогинский С. З. ДАН СССР **52**, 421, 1946.
 5. Рогинский С. З., Сапожников Л. М., Кучеренко Н. Н. Укр. хим. журнал. **4**, 99, 1928.
 6. Иоффе А. Ф. Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, 1954.
 7. Волькенштейн Ф. Ф. Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947.
-